22.12.2004

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年12月17日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-419017

[ST. 10/C]:

[JP2003-419017]

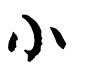
出 願
Applicant(s):

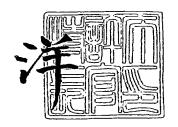
人

出光興産株式会社

特記

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 2月 3日







【書類名】 特許願 【整理番号】 IP11103 【提出日】 平成15年12月17日 【あて先】 特許庁長官 殿 【国際特許分類】 C07C 13/615 【発明者】 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号 【氏名】 小島 明雄 【発明者】 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号 【氏名】 斎藤 昌男 【発明者】 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号 【氏名】 宮本 真二 【発明者】 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号 【氏名】 間瀬 淳 【発明者】 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号 【氏名】 藤岡 東洋蔵 【特許出願人】 【識別番号】 000183657 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社 【代理人】 【識別番号】 100078732 【弁理士】 【氏名又は名称】 大谷 保 【選任した代理人】 【識別番号】 100081765 【弁理士】 【氏名又は名称】 東平 正道 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 003171 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1

要約書 1

0000936

0000758

【物件名】

【包括委任状番号】

【包括委任状番号】



#### 【請求項1】

プラットファイネートから得られるラフィネートに含まれるトリメチレンノルボルナンを 異性化することを特徴とするアダマンタンの製造方法。

#### 【請求項2】

ラフィネートに含まれるトリメチレンノルボルナンを濃縮後、異性化する請求項1記載の アダマンタンの製造方法。

# 【請求項3】

ラフィネート中のトリメチレンノルボルナンを濃縮すると共に、アルキル基を有するトリメチレンノルボルナンを低減後、トリメチレンノルボルナンを異性化する請求項2記載のアダマンタンの製造方法。

#### 【請求項4】

固体触媒を用いて異性化する請求項1~3のいずれかに記載のアダマンタンの製造方法。

1/



#### 【書類名】明細書

【発明の名称】アダマンタンの製造方法

#### 【技術分野】

# [0001]

本発明は、安価でかつ高純度のアダマンタンの製造方法に関する。

更に詳しくは、本発明は、プラットファイネートから得られるラフィネートに含まれる トリメチレンノルボルナンを異性化し、純度の高いアダマンタンを安価に高効率で製造す る工業的な方法に関するものである。

#### 【背景技術】

# [0002]

アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、このようなアダマンタン骨格を有するアダマンタンは、特異な機能を示すことから、潤滑剤、あるいは農医薬原料や高機能性工業材料の原料等として有用であることが知られている。

このアダマンタンを製造する方法として、一般に、ジシクロペンタジエンを水添して得られるトリメチレンノルボルナンを異性化する方法が採用されている。

この異性化反応に際しては、一般に、塩化アルミニウムが触媒として用いられている。 塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタンを製造する場合、アダマンタンの収率は50質量%程度(例えば、特許文献1及び特許文献2)であり、触媒を大量に使用する必要がある上、該触媒は反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。

従って、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することになり、この廃棄処理は、環境汚染の問題を引き起こす原因となる。

更に、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタンが着色するため、再結晶及び活性炭等による脱色工程が必要となり、後処理工程が煩雑になることを免れないという問題がある。

#### [0003]

また、固体触媒として、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、コ バルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている(例えば、特許文献 3)。

上記陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、コバルト等の活性金属を含浸法で担持した触媒を用いるアダマンタンの製造方法においては、前記の塩化アルミニウム触媒を用いた場合の問題は解決することはできる。

#### [0004]

【特許文献1】特開昭50-71663号公報

【特許文献2】特開2000-143556号

【特許文献3】特公昭52-2909号公報

### [0005]

しかしながら、上記塩化アルミニウム触媒及び固体触媒を使用する従来の方法では、高価なジシクロペンタジエンを水添し、得られるトリメチレンノルボルナンを出発原料として使用しており、得られるアダマンタンがコスト高になるのを避けられないという問題があった。

# 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

### [0006]

本発明は、このような状況下で、純度の高いアダマンタンを安価に高効率で製造する工業的に有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### [0007]

本発明者等は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、プラットファイネートから得られるラフィネート中のトリメチレンノルボルナンが含まれていることに着目し、それを原料として使用することによって、その目的を達成し得ることを見出した。



本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、

- (1)プラットファイネートから得られるラフィネートに含まれるトリメチレンノルボル ナンを異性化することを特徴とするアダマンタンの製造方法、
- (2) ラフィネートに含まれるのトリメチレンノルボルナンを濃縮後、異性化する上記 1 記載のアダマンタンの製造方法、
- (3) ラフィネート中のトリメチレンノルボルナンを濃縮すると共に、アルキル基を有するトリメチレンノルボルナンを低減後、トリメチレンノルボルナンを異性化する上記2記載のアダマンタンの製造方法、
- (4) 固体触媒を用いて異性化する上記  $1 \sim 3$  のいずれかに記載のアダマンタンの製造方法

を提供するものである。

#### 【発明の効果】

# [0008]

本発明の方法によれば、高価なジシクロペンタジエンを使用する必要がなく、かつジシクロペンタジエンを水素化しトリメチレンノルボルナンを得る工程を省略することができ、純度の高いアダマンタンを、安価に高効率で工業的に有利に製造することができる。

### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0009]

本発明のアダマンタンの製造方法においては、出発原料として、プラットファイネートから得られるラフィネートに含まれるトリメチレンノルボルナンが用いられる。

プラットファイネートとは、ナフサのスチームクラッキングにより得られる熱分解ガソリン中のオレフィンを水素化した後、軽質ガスを除去した留分である。

また、ラフィネートとは、上記プラットファイネート中の芳香族留分をスルホラン等で抽出した残りの留分(トリメチレンノルボルナン、メチルトリメチレンノルボルナンの他、炭素数5~11のナフテン及び炭素数6~11の芳香族等を含有)である。

従って、熱分解ガソリン中のジシクロペンタジエンは水素化されて、トリメチレンノルボルナンに変換され、プラットファイネート、更にはラフィネートに含まれている。

即ち、本発明は、従来、燃料等の他用途がなかった前記ラフィネートに含まれるトリメ チレンノルボルナンを有効利用するものである。

ラフィネートは、そのまま使用してもよいが、好ましくは生産効率の点からトリメチレンノルボルナンを濃縮して使用する。

ラフィネートに含まれるトリメチレンノルボルナンの濃縮方法としては、常圧蒸留又は 減圧蒸留が好ましい。

また、濃縮時に、ラフィネートに含まれるアルキル基を有するトリメチレンノルボルナンの含有量を低減することによって、異性化反応液中のアルキルアダマンタン(例えば、メチルアダマンタン等)の生成を低減することができるため、純度の高いアダマンタンを得ることができる。

#### [0010]

トリメチレンノルボルナンの異性化反応に使用される触媒としては、酸触媒、例えば、 塩化アルミニウム触媒や固体触媒が挙げられる。

本発明において、塩化アルミニウム触媒を使用することができるが異性化反応後の後処理の煩雑さを考慮すると、固体触媒が好ましい。

固体触媒としては、金属を担持した固体酸触媒が挙げられる。

固体酸としては、ゼオライト(A型、L型、X型、Y型及びZSM-5等)、硫酸化ジルコニア、シリカアルミナ、アルミナ及びヘテロポリ酸等が挙げられるが、ゼオライト、特にY型ゼオライトが好ましい。

金属としては、周期律表第8族~第10族に属する金属及びレニウムが挙げられるが、 ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、レニウムが好ましく、白金が更 に好ましい。



#### [0011]

固体触媒の調製方法としては、公知の方法で調製することができる。

例えば、ゼオライトに金属を担持した固体触媒の調製方法としては、少なくとも1種の 金属をイオン交換法又は含浸法によってゼオライトに担持する。

イオン交換法の場合、例えば、上記金属の金属塩水溶液又は金属錯塩水溶液をゼオライトと接触させ、ゼオライト中のカチオン(例えば、H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等)をイオン交換後、乾燥、焼成することによって調製することができる。

含浸法の場合、例えば、金属塩水溶液又は金属錯塩水溶液をゼオライトと混合後、蒸発 、乾固することにより、上記金属を含浸担持して調製することができる。

固体触媒の形状としては、特に制限はなく、粉末状、粒状等任意の形状の触媒を使用することができる。

#### [0012]

本発明において、前記固体触媒の存在下に、トリメチレンノルボルナンを異性化するに際して、単環式飽和炭化水素化合物、芳香族化合物、水及び/又はアルコール類を併存させて反応を行うことができる。

ここで、併存させる単環式飽和炭化水素化合物としては、例えば、シクロペンタン、シクロペキサン、エチルシクロペキサン及びメチルシクロペキサン等が挙げられる。

特に、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が好適である

又、芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素;フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルアルコール及びアニソール等の含酸素芳香族化合物;アニリン及びニトロベンゼン等の含窒素芳香族化合物;クロルベンゼン及びプロモベンゼン等の含ハロゲン芳香族化合物等が挙げられる。

これら芳香族化合物の中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物がより好ましく、更にベンゼンが、特に、好ましい。

一方、アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、 tertーブチルアルコール及びベンジルアルコール等の一価アルコールや、エチレング リコール及びグリセリン等の多価アルコール等が挙げられる。

#### [0013]

これらの併存させる化合物の添加量は、特に制限はなく、各種状況に応じて適宜選定することができる。

固体触媒を用いて、トリメチレンノルボルナンを異性化する際の反応条件については、 反応温度は、通常150~500℃、好ましくは200~400℃であり、異性化反応圧 力は常圧もしくは加圧下に行えばよい。

又、この場合の反応形式は、流通式反応器を用いてもよいし、回分式反応器を用いても よい。

そして、回分式で行う場合、反応時間は1~50時間程度である。

又、この反応は水素共存下に行うのがアダマンタンの収率向上の点から好ましい。

#### [0014]

本発明においては、上記のようにして異性化反応を行って得られた反応生成液を、晶析 原料として用い、晶析操作により、粗アダマンタンを分離することができる。

本発明においては、前記晶析原料中のアダマンタンの濃度は10~40質量%程度が好ましく、又、温度は、アダマンタンが全て溶解する温度以上であればよく、特に制限はない。

アダマンタンの濃度が10質量%未満の反応生成液を晶析原料とする場合には、予め蒸留等により濃縮を行うのが有利である。

これは、アダマンタンの濃度が低すぎると、晶析工程でアダマンタンの回収効率が低くなるためである。

一方、アダマンタンの濃度が高すぎると、晶析した際のスラリー粘度が上がり、操作が



困難となる。

本発明においては、晶析操作として、冷却晶析、蒸発晶析のいずれも採用することができ、又、その両方を組み合わせてもよい。

この晶析操作は、連続式及び回分式のいずれでも行うことができる。

#### [0015]

冷却晶析を連続式で行う場合、その操作温度は、通常-20~50℃、好ましくは0~30℃の範囲である。

この温度が−20℃以上であると、冷却にエネルギーを多量に消費しなくてすみ、又、

50℃以下であると良好なアダマンタン類の回収効率が得られる。

回分式で行う場合も、同様の理由から、最終温度が-20~50℃であることが好まし く、より好ましくは0~30℃になるように調節するのがよい。

析出したアダマンタンを含む晶析液は、ろ布や焼結金属等を用いた一般的な方法、例えば、真空ろ過や遠心分離等により固液分離処理する。

尚、1回の晶析操作で、目的の純度以上のアダマンタンが得られない場合には、得られた結晶を、一般的な有機溶剤に溶解させ、再結晶を行うことができる。

該有機溶剤に溶解させる際、アダマンタンの溶解性の低い溶剤は好ましくない。

そのような晶析溶剤、即ち、不適当な有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類及び カルボン酸類を挙げることができる。

#### [0016]

本発明の固液分離後の洗浄工程においては、未反応原料のトリメチレンノルボルナン及 び副生成物等を含んだ液体を分離して得られた湿ケーキ (粗アダマンタンの結晶)を洗浄 する。

湿ケーキ中には、それぞれ液体である未反応原料のトリメチレンノルボルナン及び副生成物等が含まれるので、含液率として工業的には5~50質量%程度になるまで固液分離工程において脱液を行なうことが有利である。

含液率が高いと湿ケーキの洗浄効率が悪くなり、低いと脱液するのに時間とエネルギー を多量に消費することになる。

洗浄工程における操作としては、脱液された湿ケーキに溶媒を透過させる置換洗浄又は 溶媒で湿ケーキをスラリー化して、ろ過する方法等が挙げられる。

洗浄溶媒としては、沸点150℃以下の有機化合物が挙げられる。

上記有機化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、1ープロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン、酢酸等のカルボン酸、四塩化炭素等のハロゲン化化合物、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族化合物、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物及びこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、有機化合物としては、特に石油精製工場等から得られる沸点150℃以下の中間留分(例えば、軽質ナフサや芳香族装置から得られる精製前のベンゼン、トルエン、キシレン混合物等)が安価で好ましい。

洗浄溶媒の沸点が150℃以下であると、アダマンタン類の結晶を乾燥する場合、乾燥 が容易となる。

洗浄温度としては、-20~50℃、好ましくは0~30℃である。

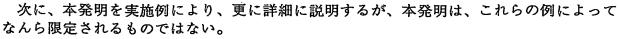
置換洗浄を行なう場合、湿ケーキに対して洗浄溶媒を10~300質量%、好ましくは20~100質量%使用するのがよい。

洗浄溶媒でスラリー化する場合、洗浄溶媒は湿ケーキに対して100~500質量%、 好ましくは150~400質量%である。

洗浄操作で得られたアダマンタンの結晶は、付着している洗浄溶媒を蒸発させ、乾燥する等の操作により、高純度のアダマンタンの結晶を得ることができる。

#### 【実施例】

[0017]



# 実施例1

#### (1)触媒の調製工程

カチオンサイトにナトリウムイオンを有するY型ゼオライト(以下、NaYと称する。 )1275gを純水7kg中に加え、撹拌懸濁させ、60℃に加熱した。

撹拌を続けながら、混合塩化レアアース(レアアースをCe49質量%、La24質量 %、Nd20質量%、Pr5質量%、Sm2質量%の割合で含有した混合塩化物) 水溶液 8 kg (RE2O2 (CeO2+La2O2+Nd2O2+Pr2O2+Sm2O2の合計)として 890 g含有)を添加して、2時間撹拌を続けた。

次いで、固形物をろ取したのち、純水15kgで洗浄した。

その後、この洗浄品を乾燥後、650℃で3時間焼成処理した(混合レアアース一次交 換)。

焼成後の粉末340gを60℃の温水2kgに懸濁し、撹拌しながら、pHが5.01 になるまで塩酸を加えた。

このスラリーに、前記混合塩化レアアース水溶液2kg [RE2O2 (同上) として13 6 g〕を加えて60℃で2時間撹拌を行った。

固形物をろ取し、純水4 k g で洗浄した(混合レアアース二次交換)。

得られた粉末340gを再度純水2kgに懸濁し、1.81質量%塩化テトラアンミン 白金水溶液340gを添加して、30℃で2時間撹拌を行った。

これをろ過洗浄したのち、110℃で1晩乾燥して白金1.0質量%を担持した混合レ アアース含有Y型ゼオライトからなる未焼成固体触媒を得た。

#### [0018]

#### (2) 異性化反応工程

上記(1)で得た触媒20gを、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、300 ℃で3時間焼成した。

窒素置換した後、常圧、水素気流下、300℃で2時間水素還元した。

その後、ラフィネート[トリメチレンノルボルナン(TMN)を25質量%、メチルト リメチレンノルボルナン(MTMN)を4質量%、炭素数8~10のナフテンを40質量 %、炭素数7~9の芳香族を25質量%、炭素数7~10のパラフィンを6質量%含有] 及び水素の供給を開始し、325℃、5MPa、WHSV0.5h‐¹(TMN基準)、水 素/TMNモル比2の条件で連続的に異性化反応を行なった。

ラフィネート供給開始50時間後の異性化反応結果を表1に示す。

### [0019]

#### 【表1】

表 1

	トリメチレンノルホ <sup>*</sup> ルナン (TMN)	アダマンタン(ADM)		
	転化率(質量%)	選択率 (質量%)	収率 (質量%)	純度(%)
実施例1	84.2	20.2	17.0	97.3
実施例 2	86.3	20.3	17.5	99. 1
比較例1	85.4	18.5	15.8	99.0

TMN転化率=[1-(反応後のTMN質量/反応前のTMN質量)]×100

ADM選択率=[生成ADMの質量/(反応前のTMN質量-反応後のTMN質量)]×100

ADM収率=(生成ADMの質量/反応前のTMN質量)×100

# [0020]



# (3)後処理工程

得られた異性化反応液 [アダマンタン(ADM)濃度4.3質量%]600gを常圧蒸留により、アダマンタン濃度が27質量%になるまで濃縮した。

この濃縮液を攪拌しながら120℃に加温し、析出したアダマンタンを溶解後、攪拌を継続しながら、10℃まで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。

次に、このスラリーを70μmグラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た

70μmフィルター上の粗アダマンタン結晶に、イソプロピルアルコールを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

得られたアダマンタン結晶を風乾し、イソプロピルアルコールを蒸発させ、アダマンタン結晶40gを得た。

このアダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の 純度は97.3質量%で、不純物は、未反応のトリメチレンノルボルナンが1.1質量% 、副生成物が1.6質量%であった。

# [0021]

### 実施例 2

ラフィネートを常圧蒸留し、トリメチレンノルボルナン濃度を80質量%、メチルトリメチレンノルボルナン濃度を0.79質量%に低減したラフィネートを反応原料として使用した他は、実施例1と同様に異性化反応を行なった。

濃縮ラフィネート供給開始50時間後の異性化反応結果を表1に示す。

得られた異性化反応液(アダマンタン濃度14.0質量%)600gを常圧蒸留により、アダマンタン濃度が28質量%になるまで濃縮した。

この濃縮液を攪拌しながら120 に加温し、析出したアダマンタンを溶解後、攪拌を継続しながら、10 でまで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。

次に、このスラリーを 7 0 μ m グラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た

70μmフィルター上の粗アダマンタン結晶に、イソプロピルアルコールを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

得られたアダマンタン結晶を風乾し、イソプロピルアルコールを蒸発させ、アダマンタン結晶49gを得た。

このアダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の 純度は99.1質量%で、不純物は、未反応のトリメチレンノルボルナンが0.5質量% 、副生成物が0.4質量%であった。

# [0022]

#### 比較例1

市販のジシクロペンタジエン(純度95質量%:日本ゼオン株式会社製)を常法により水素化して得られたトリメチレンノルボルナン(純度95質量%)をエチルシクロヘキサンに溶解し、トリメチレンノルボルナン濃度が80質量%のエチルシクロヘキサン溶液を調製した。

このエチルシクロヘキサン溶液を原料として使用した他は、実施例1と同様に異性化反応を行なった。

エチルシクロヘキサン溶液供給開始50時間後の異性化反応結果を表1に示す。

得られた異性化反応液(アダマンタン濃度12.6質量%)500gを常圧蒸留により、アダマンタン濃度が26質量%になるまで濃縮した。

この濃縮液を攪拌しながら120℃に加温し、析出したアダマンタンを溶解後、攪拌を継続しながら、10℃まで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。

次に、このスラリーを 70 μ mグラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た

 $70 \mu m$ フィルター上の粗アダマンタン結晶に、イソプロピルアルコールを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。



得られたアダマンタン結晶を風乾し、イソプロピルアルコールを蒸発させ、アダマンタン結晶37gを得た。

このアダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の 純度は99.0質量%で、不純物は、未反応のトリメチレンノルボルナンが0.6質量% 、副生成物が0.4質量%であった。

表1の結果から、安価なラフィネートを異性化反応原料として使用しても、ジシクロペンタジエンを水素化して得たトリメチレンノルボルナンの異性化反応と同等以上の収率でアダマンタンを得ることができる。



【要約】

【課題】 純度の高いアダマンタンを安価に高効率で製造する工業的に有利な製造方法を提供すること。

【解決手段】 プラットファイネートから得られるラフィネートに含まれるのトリメチレンノルボルナンを異性化反応するアダマンタンの製造方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届(一般承継)

【整理番号】 IP11103

【提出日】平成16年12月 8日【あて先】特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-419017

【承継人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証明する書面 1

【援用の表示】 特許第1873629号(他98件)に関する「合併による移転

登録申請書」(平成16年9月30日提出)

【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2

【援用の表示】 特許第1873629号(他98件)に関する「合併による移転

登録申請書」(平成16年9月30日提出)

【包括委任状番号】 0000937



特願2003-419017

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 2000年 6月30日

住所変更

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

特願2003-419017

出願人履歷情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月 8日

至更理由] 新規登録 住 所 東京都千

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名 出光與産株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018825

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2003-419017

Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

